

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-150419

(43)Date of publication of application : 13.06.1995

(51)Int.Cl.

D01F 9/127

C30B 29/62

(21)Application number : 05-326042

(71)Applicant : SHOWA DENKO KK

(22)Date of filing : 30.11.1993

(72)Inventor : SUDO AKITAKA

MORITA TOSHIO

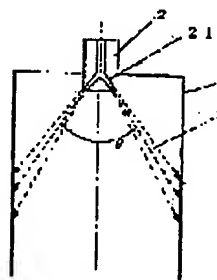
NISHIMURA KUNIO

(54) PRODUCTION OF CARBON FIBER ACCORDING TO VAPOR PROCESS

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide a method for producing carbon fiber excellent in characteristics such as electric conductivity by increasing the growth and yield of the carbon fiber in a method for producing the carbon fiber according to a vapor process.

CONSTITUTION: This method for producing carbon fiber according to a vapor process comprises the steps of making a liquid of an organic compound contain a transition metal or a compound thereof, forming the resultant liquid into fine droplets, thermally decomposing the droplets while spraying the droplets on the wall surface of a heating furnace, producing the carbon fiber having branches on the wall surface and scraping off the produced carbon fiber.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 22.02.1996

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 2778434

[Date of registration] 08.05.1998

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平 7-150419

(43) 公開日 平成7年(1995)6月13日

(51) Int. Cl.⁶

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

D 0 1 F 9/127

C 3 0 B 29/62

S 8216-4 G

審査請求 未請求 請求項の数 3

F D

(全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平5-326042

(22) 出願日 平成5年(1993)11月30日

(71) 出願人 000002004

昭和電工株式会社

東京都港区芝大門1丁目13番9号

(72) 発明者 須藤 彰孝

神奈川県川崎市川崎区大川町5番1号 昭和

電工株式会社工学研究センター内

(72) 発明者 森田 利夫

神奈川県川崎市川崎区大川町5番1号 昭和

電工株式会社工学研究センター内

(72) 発明者 西村 邦夫

神奈川県川崎市川崎区大川町5番1号 昭和

電工株式会社工学研究センター内

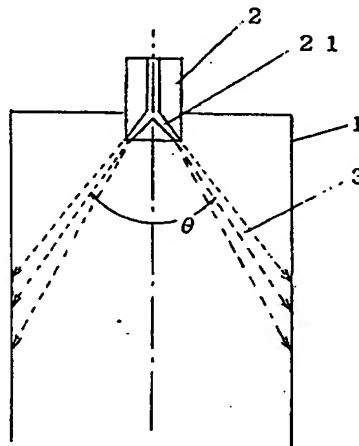
(74) 代理人 弁理士 寺田 實

(54) 【発明の名称】 気相法炭素繊維の製造方法

(57) 【要約】

【目的】 気相法により炭素繊維を製造する方法において、炭素繊維の成長、収率の増大を図り、かつ電気伝導度等の特性の優れた炭素繊維を製造する方法を提供すること。

【構成】 遷移金属又はその化合物を有機化合物の液体中に含有せしめ、これを微小な液滴とし、その液滴を加熱炉の壁面に吹き付けながら加熱分解反応させて壁面に分岐を有する炭素繊維を生成させ、これを掻き取ることからなる方法。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 遷移金属元素の超微粒子をシードとし、有機化合物の熱分解により炭素繊維を製造する方法において、遷移金属またはその化合物を含有する有機化合物の微小液滴を加熱炉壁面に向けて吹き付けながら反応させ、炉壁面に炭素繊維を生成させ、さらにその炭素繊維上に分岐状の炭素繊維を生成させ、これを間欠的に掻き取ることを特徴とする気相法炭素繊維の製造方法。

【請求項 2】 請求項 1 で得られた気相法炭素繊維を 1000℃以上で熱処理することを特徴とする気相法炭素繊維の製造法。

【請求項 3】 請求項 1 または 2 で得られた気相法炭素繊維を粉砕することを特徴とする気相法炭素繊維の製造法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は炭素繊維、より詳しくは有機化合物の熱分解による気相成長法によって炭素繊維を製造する方法に関する

【0002】

【従来の技術】炭素繊維を気相成長法で製造する方法は、加熱炉内で有機化合物を熱分解して炭素繊維を 1 工程で得ることの出来る優れた方法であるが、工業的な生産性に問題があり改善改良がなされてきた。例えば初めはセラミック基板に遷移金属の超微粒子を付着させてから有機化合物を供給し分解させ長時間成長させて比較的太く長い気相法炭素繊維を製造する方法であった。この方法は良好な物性の炭素繊維が得られるが、太くなると反応速度が低く、工業生産には不十分であった。この生産性を改善するために例えば、特開昭58-180615 号公報では、遷移金属あるいはその化合物の超微粉末を有機化合物の熱分解帯域に浮遊するように存在させる流動法が提案されている。更に流動法として特開昭63-92726号公報にはこの金属粒子を2～30nmとなるように調整し、これを有機化合物の液中に分散し、液滴にして炉内に供給するがその際に液滴の径を調整することが好ましいと述べられている。また、同じく特開昭62-53419号公報には液滴の径を30μm以下にするのが良いと述べられている。これらの場合液滴は通常図2に示すように反応帯域全体に広がる様に供給されている。また特公平4-24320にはフェロセン等の遷移金属の有機化合物を気相にして炭素繊維の析出帯域に導き、そこで熱分解し、生成した金属の超微粒子を基板上に析出させ、そこで炭素繊維を成長させる方法が開示されている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】流動法では遷移金属またはその化合物を含む有機化合物（原料）は炉の長さ方向と平行に供給され炭素繊維は浮遊状態で生成し、多くはそのまま炉外に取り出されるので反応時間が短いため反応収率が低く、また、結晶成長が不十分で炭素繊維

の太さや長さが小さく良好な炭素繊維が得られなかった。特公平4-24320の方法ではフェロセン等を基板上に集中するように吹き付けていないため金属微粒子の基板における濃度、利用率が低くまた原料はガス化して炉内に導かれるのでガス濃度が炉内に均一となり、特に基板上における微粒子の濃度及びその微粒子周辺の原料濃度を高くすることが出来ず、これらの結果として基板上における炭素繊維の収量が上がらない。

【0004】原料を液滴で反応領域に供給する場合は反応に要するエネルギーは輻射熱やキャリアーガスの流動伝熱で吸収することになる。その際、液滴が反応領域まで温度が上昇するためには、まず液体の蒸発温度までに要する熱量と蒸発熱が必要であり、熱供給が不十分の場合には部分的に温度低下を起こし、その結果炭化速度を下げ、反応率、繊維成長速度が低下し充分な長さの繊維が得られない。従ってこれらの問題点を解決するためには、繊維の滞留時間を長くすること、反応温度の伝達速度をあげるために、流動伝熱、輻射伝熱のみならず、炉壁からの伝導伝熱を併用する方法を採用することが望ましい。本発明は所定の滞留時間、炉壁からの伝熱及び炭素繊維生成帯域での原料の高濃度化により炭素繊維の成長、収率の増大を図り、かつ熱伝導等の特性の優れた炭素繊維を提供することを目的とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決するため本発明では基板の代わりに伝熱をよくし、かつ所定の滞留時間が取れるように炉壁に炭素繊維を生成させ保持する方法を採用し、また原料の供給は液滴にして炉壁に向けて吹き付けて行うことにより炉壁近傍の原料濃度を高くしたものである。即ち、本発明は遷移金属の超微粒子をシードとし、有機化合物の熱分解により炭素繊維を製造する方法において、遷移金属またはその化合物を含有する有機化合物の微小液滴を加熱炉壁面に向けて連続的または間欠的に吹き付けながら反応させ、炉壁面に炭素繊維を生成させ、さらにその炭素繊維上に分岐状の炭素繊維を生成させ、これを間欠的に掻き取ることを特徴とする気相法炭素繊維の製造方法である。またここで得られた炭素繊維を1000℃以上で熱処理することが出来、さらに熱処理後粉砕することが望ましい。

【0006】以下この発明を詳しく説明する。シードであり触媒となる遷移金属またはその化合物は周期律表第IVa, Va, VIa, VIIa, VIII族の元素及びそれらの合金や混合物及びその無機及び有機化合物が適する。なかでも遷移金属元素の超微粒子シード（種）となる遷移金属及びその化合物には、Fe, Ni, Co等の超微粉（30nm以下）、フェロセン、ニッケルセンなどの有機化合物が好ましい。Fe, Ni, Co等の超微粉は製法上や凝集等の問題があるが、フェロセン等の有機化合物は熱分解によりFe等の超微粒子が生成するので特に好ましい。触媒としての遷移金属の含有量としては、有機

化合物の炭素量（フェロセン等の使用の場合はその炭素を含めた合計量）に対して0.03～10.0重量%好ましくは0.1～5.0重量%が良い。

【0007】炭素繊維の原料となる有機化合物は、ベンゼン、トルエン、キシレン、メタノール、エタノール、ナフタレン、フェナントレン、シクロプロパン、シクロペンテン、シクロヘキサンその他の有機化合物及びそれらの混合物や揮発油、灯油、等も使用可能である。中でもベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族化合物が特に好ましい。この有機化合物に前記遷移金属の超微粒子あるいはフェロセン等の化合物を分散または溶解して液滴状で供給する。有機化合物は全量この様な液滴にしてもよいが、1部を液滴として用い、残部は液状あるいはガス状で別に供給することも可能である。

【0008】結晶の成長速度を高めるためには触媒（シート）表面近傍の有機化合物の濃度を高める必要がある。原料液を気化し、気体で供給する方法の場合は触媒の表面を含めて反応器内の原料濃度は平均濃度となる。しかし、液滴で供給すればそこから微粒子が生じ同時に液が蒸発するため触媒近傍の原料有機化合物濃度はかなり高くなり、結晶成長速度を高める結果となる。液滴の供給方法も本発明の特徴の一つであり、本発明では液滴を炉壁に向けて連続的または間欠的に供給するようにした。炉は通常外熱方式なので炉内の熱は炉壁から輻射またはガスの伝熱によって供給される。従って、液滴が炉壁やその近くにある方が加熱にとって有利である。炉壁に炭素繊維が生成し炉壁を覆った後は液滴はこの繊維上に吹き付けられるが、この炭素繊維は熱伝導度が非常に大きいので、液滴の加熱に不利になることはない。

【0009】熱伝導性が良くなることによって繊維の成長が速まり、また炉壁に繊維が生成した後はそれに液滴を吹き付け、分岐を含む繊維の生成、さらに液滴の吹き付けとが連続的におこなわれるが、集積した繊維間あるいは繊維上に微粒子が生じるので、微粒子の利用率が高まり、それが収率増加の一因になっているとも考えられる。液滴を供給する方法は遷移金属またはその化合物を含む有機化合物をスプレーノズルを用いて噴霧する方法が適する。噴霧はこの液滴をそのまま噴霧してもよいが、キャリアガスとして通常水素ガスが使用されるので、この水素ガスを一緒に噴霧出来るスプレーノズルを用いて噴霧するのが好ましい。噴霧を炉壁に吹き付けるようにするにはノズルの先端の流体の通路を放射状に広げるように傾斜した構造とする。

【0010】図1に本発明の実施に用いられる装置の概略図を示す。図に於て1は加熱炉で、これは横型でも不可能ではないが炉壁に堆積した繊維の掻き落しの容易さや炉壁の周囲が同一条件になること等により図示のように縦型が好ましい。2は加圧式分散噴霧ノズルで流体通路の下部21は傾斜し流体が放射状に広がるような構造になっている。この通路下部21は例えば数個の小孔が

設けられている構造である。フェロセン等を溶解した液体はキャリアガスとともにノズルに供給され、キャリアガスの圧力で噴霧される。図で3は噴霧された流体でその頂角は30～120°が好ましい。

【0011】キャリアガスは水素（H₂）ガスをはじめとする還元性のガスが好ましく遷移金属の触媒としての活性発現及び維持のために、原料及び触媒を熱分解帯域に供給する際に用いる。キャリアガスの量は炭素源である有機化合物1.0モル部に対し1～70モル部が適当である。反応領域に導入する液滴の大きさは触媒の核の大きさに関係し、繊維の太さ、長さや、反応率に影響する。触媒の核の大きさが大きいと繊維の太さが太くなり、長さが短く、逆に小さいと細く弱い繊維となる。また液滴の粒子径が大きいと多量の蒸発エネルギーを必要とするため、部分的な温度低下を来し、反応率の低下や炭素繊維の析出速度の低下につながる。また小さすぎると導入後すぐ蒸発し、壁面に到達する前に気化してしまう割合が高くなる。以上のような点を考慮すると噴霧された微小液滴の径は70～200ミクロンが適当である。

【0012】液滴の噴霧は連続的または間欠的に行われる。従って最初炉壁面に炭素繊維が生成しさらにその繊維上に噴霧されるので、そこで生成する繊維の多くは分岐状となる。この様にして炉壁面で繊維の生成成長が起こり、炉の内壁に堆積する。これを間欠的に掻き落とす。掻き落とす間隔は堆積状況を見て決めるが10秒から15分位の範囲が適当である。掻き落とす方法は棒の先端にリングを取り付けた治具を用いることが出来る（実開昭62-93379）。炉の内壁の温度は通常の場合と変わりなく800～1300℃程度である。本発明によって得られる炭素繊維の大部分は太さ0.05～0.5ミクロン、長さ1～100μである。

【0013】

【作用】空間生産性を向上させるべく原料を炉内分解帯域全体に供給する場合には、この熱分解帯域に炉の半径方向さらには長手方向に温度分布が生じ易く、それが不均一の原因となる。原料の供給は可能な限り均一な温度ゾーンへ行くことが望ましいが、反応中の吸熱または発熱反応により外部加熱を制御したとしてもより均一な温度ゾーンを広く維持することは困難である。本発明においては炉壁面で炭素繊維を生成させることにより、伝熱方式が輻射のみならず、炉壁からの伝導方式が導入できる。炭素繊維の熱伝導性は著しく大きく、輻射に加えて、伝導が導入されることによって、流動法のような炉内全体で炭素繊維を生成させる場合に比べて、熱の伝熱がよく均一性が良好になり反応性及び繊維の成長性が良くなる。

【0014】また原料を液滴で供給することにより金属の微粒子周辺の炭素化合物の濃度が高まり収率も向上する。触媒を含む原料は基板または基板上で成長している

炭素繊維の表面に吹き付けられ、蒸発反応していく過程でその繊維の成長を促進すると共に、炭素繊維表面に結晶核が新たに出来それを起点として、新たな成長が促進される。この繰り返しのよって分岐状の気相法炭素繊維が得られる。

【0015】

【実施例】以下添付図面を参照して、本発明の実施例及び比較例によって本発明を詳細に説明する。

実施例

図1に示すように、縦型加熱炉（内径17.0cm、長さ150cm）1の頂部に、スプレーノズル2を取り付ける。加熱炉1の炉内壁温度を1200℃に昇温・維持し、スプレーノズル2から4重量%のフェロセンを含有するベンゼンの液体原料20g/分を100L/分の水素ガスの流量で炉壁に直接噴霧（スプレー）散布するように供給する。この時のスプレー2の形状は円錐側面状（ラッパ状ないし傘状）であり、ノズルの頂角θが60°である。このような条件の下で、フェロセンは熱分解して鉄微粒子を作り、これがシード（種）となってベンゼンの熱分解による炭素から、炭素繊維を生成成長させた。本方法で成長した気相法炭素繊維を5分間隔で掻き落としながら1時間にわたって連続的に製造した。この炭素繊維の顕微鏡写真（×5000）を図3に示す。得られた炭素繊維のうち約30gを2400℃で熱処理し、これをPP樹脂（昭和電工株式会社製：SMA410）に混ぜて、50wt%炭素繊維を含有する繊維強化プラスチックを製造した。この繊維強化プラスチックの体積比抵抗を測定したところ0.14Ωcmであった。

【0016】比較例

使用するスプレーノズルを炉の直下全面にスプレーする図2に示すようなタイプのものを用い、それ以外の製造条件を上述した実施例の場合と同じとし、気相法炭素繊維の製造を行った。その炭素繊維の顕微鏡写真（×5000）を図4に示す。得られた炭素繊維約20gを2400℃

で熱処理し、これを上述のPP樹脂に混ぜて50wt%の炭素繊維を含有する繊維強化プラスチックを同様に製造し、体積比抵抗を測定したところ0.40Ωcmであった。炭素繊維の顕微鏡写真から解るように、本発明にかかわる製造方法で得られた炭素繊維（図3）は比較例の炭素繊維（図4）よりも分岐が多い。そして、炭素繊維強化プラスチックではあるが、本発明の炭素繊維の方が導電性がよい（比抵抗が小さい）。

【0017】

【発明の効果】以上説明したように、本発明に係わる製造方法によって得られる炭素繊維はその形状が従来よりも均一性が良くなり、分岐が多い、そして繊維同志のつながりが多いので導電性が向上し樹脂との分散性（混合）も向上する。特に、複合材料中で導電性付与原料として機能するマイクロ素材として有効な炭素繊維を提供することが出来る。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に用いられる気相法炭素繊維製造装置の概略断面図である。

20 【図2】従来の気相法炭素繊維製造装置の概略断面図である。

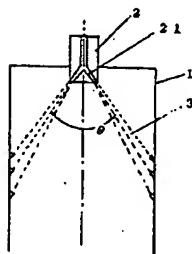
【図3】本発明に係わる製造方法による炭素繊維の形状を示す顕微鏡写真である。

【図4】比較例の製造方法による炭素繊維の形状を示す顕微鏡写真である。

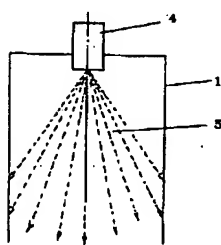
【符号の説明】

- 1 加熱炉
- 2 加圧分散式スプレーノズル
- 3 本発明による噴霧状態
- 30 4 従来のスプレーノズル
- 5 従来の噴霧状態
- 21 傾斜したノズル小孔
- θ 噴霧角度

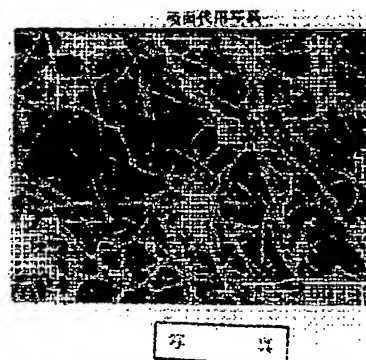
【図1】



【図2】



【図3】



(5)

特開平7-150419

【図4】

